

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
30. Oktober 2003 (30.10.2003)

PCT

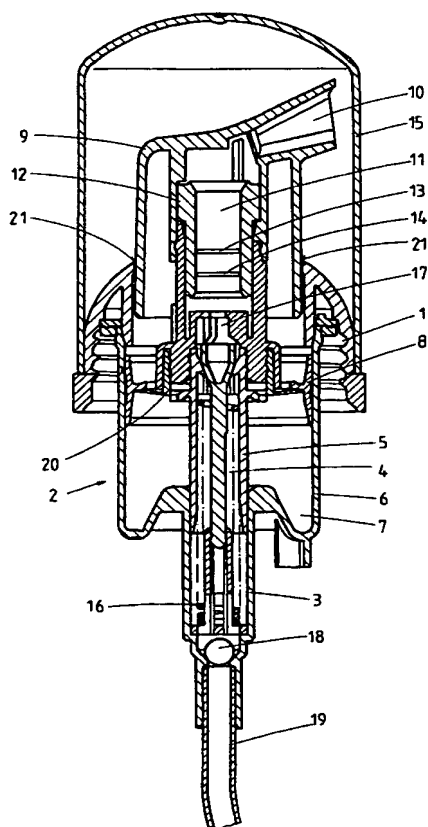
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/088941 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **A61K 7/42**,
B05B 11/00, 7/00
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/03711
- (22) Internationales Anmeldedatum:
10. April 2003 (10.04.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
102 17 474.1 19. April 2002 (19.04.2002) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **COGNIS DEUTSCHLAND GMBH & CO. KG**
[DE/DE]; Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf (DE).
- (72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KAWA, Rolf** [DE/DE];
Fontanestr. 28, 40789 Monheim (DE). **FINKEL, Peter**
[DE/DE]; An der Dhünn 4, 51519 Odenthal (DE). **MER-
HEIM, Hannelore** [DE/DE]; Ziegeleiweg 10, 51149 Köln
(DE). **HENIG, Sylvia** [DE/DE]; Rüttersweg 54, 51371
Leverkusen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AU, US.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: SUN PROTECTING EMULSION PROVIDED WITH A FOAM DISPENSER

(54) Bezeichnung: SONNENSCHUTZEMULSION MIT SCHAUMSPENDER



(57) Abstract: The invention relates to a system comprising a foam dispenser which can be manually operated and a sun protecting emulsion, characterised in that it contains (a) polyolpoly-12-hydroxystearates, (b) oil bodies, (c) surfactants, (d) UV-light protecting filters and (e) water in addition to the sun protecting emulsion itself. The invention also relates to the use of polyolpoly-12-hydroxystearates for improving the foamability of emulsions in foam dispensers.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein System aus einem manuell betätigbarem Schaumspender und einer Sonnenschutzemulsion, gekennzeichnet durch einen Gehalt an (a) Polyolpoly-12-Hydroxystearaten, (b) Ölkörpern, (c) Tensiden, (d) UV-Lichtschutzfiltern und (e) Wasser sowie die Sonnenschutzemulsionen selbst und die Verwendung von Polyolpoly-12-Hydroxystearaten zur Verbesserung der Verschäumbarkeit von Emulsionen in Schaumspendern.



Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Sonnenschutzemulsion mit Schaumspender

Gebiet der Erfindung

Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind verschäumbare kosmetische und/oder pharmazeutische Sonnenschutzemulsionen in einem Schaumspender .

Stand der Technik

Obwohl Emulsionen seit langer Zeit bekannt sind, bestehen auf dem Kosmetikmarkt intensive Bemühungen insbesondere die sensorischen Eigenschaften dieser dispersen Systeme stets zu verbessern, da gerade ungünstige rheologische Eigenschaften, wie z.B. Rheopexie, ein gleichmäßiges Verteilen erschweren. Gegenwärtig werden vermehrt tensidhaltige Emulsionen, die durch einen speziellen Pumpmechanismus mit Luft verschäumt werden, im Markt angeboten. Aufgrund der geringeren Dichte des Schaums lassen sich derartige Systeme leichter und gleichmäßiger auf der Haut verteilen. In der praktischen Anwendung zeigt sich jedoch, dass der Schaum solcher Emulsionen, wie beispielsweise in der **DE 199 55 375 A1** beschrieben, von zu geringer Festigkeit und Intensität ist, sehr schnell bricht und einen wässrigen, sensorisch nicht völlig zufriedenstellenden Eindruck auf der Haut hinterläßt. Eine gleichmäßige und homogene Verteilung dieser Schäume auf der Haut ist nicht immer gewährleistet. Für spezielle Applikationsbereiche, wie beispielsweise Sonnenschutzemulsion, ist die homogene Verteilung des Mittels jedoch besonders wichtig, um eine gleichmäßige und homogene Verteilung der eingesetzten UV-Lichtschutzfilter auf der Haut und damit eine reproduzierbare Sonnenschutzleistung zu erzielen.

Aufgabe war es daher, Sonnenschutzemulsionen zur Verfügung zu stellen, die sich leicht mit einem Gas, insbesondere mit Luft, verschäumen lassen und einen stabilen Schaum bilden, der leicht und gleichmäßig verteilbar ist und ein sensorisch leichtes Hautgefühl vermittelt. Ein weiterer Aspekt der Aufgabe war es, besonders hautverträgliche, verschäumbare Sonnenschutzemulsionen zur Verfügung zu stellen.

Beschreibung der Erfindung

Überraschenderweise wurde gefunden, dass Sonnenschutzemulsionen auf Basis von Polyolpoly-12-Hydroxystearaten als Emulgator besonders leicht verschäumbar sind und sehr stabile und hautverträgliche Schäume bilden, die eine sehr homogene Verteilung der UV-Lichtschutzfilter ermöglichen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein System aus einem manuell betätigbarem Schaumspender und einer Sonnenschutzemulsion, gekennzeichnet durch einen Gehalt an:

- (a) Polyolpoly-12-Hydroxystearaten
- (b) Ölkörpern
- (c) weiteren Tensiden
- (d) UV-Lichtschutzfiltern und
- (e) Wasser

Gegenstand der Erfindung sind auch die Sonnenschutzemulsionen selbst. Die verschäumbare Sonnenschutzemulsion enthält üblicherweise 30 - 80 Gew.-%, vorzugsweise 50 - 80 Gew.-% und insbesondere 60 - 80 Gew.-% Wasser.

Die im Schaumspender bevorratete Sonnenschutzemulsion enthält vorzugsweise (a) 2 - 10 Gew.-% Polyolpoly-12-Hydroxystearate, (b) 1 - 20 Gew.-% Ölkörper, (c) 0,5 - 10 Gew.-% Tenside und (d) 0,5 - 20 Gew.-% UV-Lichtschutzfilter und (e) 30 - 80 Gew.-% Wasser. In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich dabei um W/O-Sonnenschutzemulsionen. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von Polyolpoly-12-Hydroxystearaten, insbesondere von Poly(12-hydroxystearinsäure)polyglycerinestern zur Verbesserung der Verschäumbarkeit von Emulsionen in Schaumspendern.

Polyolpoly-12-Hydroxystearate (Komponente a)

Bei den Polyolpoly-12-hydroxystearaten, welche die Komponente (a) bilden, handelt es sich um bekannte Stoffe, die beispielsweise unter den Marken „Dehymuls® PGPH“ oder „Eumulgin® VL 75“ (Abmischung mit Coco Glucosides im Gewichtsverhältnis 1:1) oder Dehymuls® SBL von der Cognis Deutschland GmbH vertrieben werden. In diesem Zusammenhang sei insbesondere auf das Europäische Patent **EP 0 766 661 B1** verwiesen. Die Polyolkomponente dieser Emulgatoren kann sich von Stoffen ableiten, die über mindestens zwei, vorzugsweise 3 bis 12 und insbesondere 3 bis 8 Hydroxylgruppen und 2 bis 12 Kohlenstoffatome verfügen. Typische Beispiele sind:

- Glycerin und Polyglycerin;
- Alkylenglycole, wie beispielsweise Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol;
- Methylolverbindungen, wie insbesondere Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Pentaerythrit und Dipentaerythrit;
- Alkyloligoglucoside mit 1 bis 22, vorzugsweise 1 bis 8 und insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffen im Alkylrest, wie beispielsweise Methyl- und Butylglucosid;
- Zuckeralkohole mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Sorbit oder Mannit;
- Zucker mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Glucose oder Saccharose;
- Aminosucker, wie beispielsweise Glucamin.

Unter den erfindungsgemäß einzusetzenden Emulgatoren kommt Umsetzungsprodukten auf Basis von Polyglycerin wegen ihrer ausgezeichneten anwendungstechnischen Eigenschaften eine besondere Bedeutung zu. Als besonders vorteilhaft haben sich Umsetzungsprodukte von Poly-12-hydroxystearinsäure mit Polyglycerinen folgender Homologenverteilung erwiesen (bevorzugte Mengen sind in Klammern angegeben):

Glycerine	: 5 bis 35 (15 bis 30) Gew.-%
Diglycerine	: 15 bis 40 (20 bis 32) Gew.-%
Triglycerine	: 10 bis 35 (15 bis 25) Gew.-%
Tetraglycerine	: 5 bis 20 (8 bis 15) Gew.-%
Pentaglycerine	: 2 bis 10 (3 bis 8) Gew.-%
Oligoglycerine	: ad 100 Gew.-%

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist als Polyolpoly-12-Hydroxystearat wenigstens ein Poly(12-hydroxystearinsäure)polyglycerinester enthalten, der beispielsweise von der Cognis Deutschland GmbH & Co. KG unter der Bezeichnung Dehymuls® PGPH vermarktet wird und einen W/O-Emulgator darstellt. Dieser kann in den erfindungsgemäßen Sonnenschutzemulsionen üblicherweise in einer Menge von 0,5 – 10 Gew.-% vorhanden sein; erfindungsgemäß bevorzugt ist eine Menge von 2 – 10 Gew.-% und insbesondere 3 – 8 Gew.-%.

Ölkörper (Komponente b)

Unter Ölkörpern, welche die Komponente (b) bilden, sind erfindungsgemäß für kosmetische Applikationen geeignete, bei 20 °C flüssige, mit Wasser bei 25 °C nicht mischbare Stoffe oder Stoffgemische zu verstehen. Je nach Applikationsform (z. B. W/O oder O/W-Emulsion) und der eingesetzten UV-Lichtschutzfilter (flüssig oder kristallin) kann die Menge der Ölkörper an der Gesamtzusammensetzung zwischen 1 und 20 Gew.-% variieren, wobei bei flüssigen UV-Lichtschutzfiltern auch mit einer Untergrenze von 1 Gew.-% Ölkörpern gearbeitet werden kann. Die Ölkörper, bei denen es sich sowohl um Reinsubstanzen als auch um Substanzgemische handeln kann, werden üblicherweise in einer Menge von 1 - 20 Gew.-%, vorzugsweise 1 – 15 Gew.-% und insbesondere 5 – 10 Gew.-% eingesetzt. Ein Gemisch aus Ölkörpern ist erfindungsgemäß bevorzugt.

Als Ölkörper kommen beispielsweise Guerbetalkohole auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen (z. B. Eutanol® G), Ester von linearen C₆-C₂₂-Fettsäuren mit linearen oder verzweigten C₆-C₂₂-Fettalkoholen bzw. Ester von verzweigten C₆-C₁₃-Carbonsäuren mit linearen oder verzweigten C₆-C₂₂-Fettalkoholen, wie z.B. Myristylmyristat, Myristylpalmitat, Myristylstearat, Myristylisostearat, Myristyloleat, Myristylbehenat, Myristylrucat, Cetylmyristat, Cetylpalmitat, Cetylstearat, Cetylisostearat, Cetyloleat, Cetylbehenat, Cetylerucat, Stearylmyristat, Stearylpalmitat, Stearylstearat, Stearylisostearat, Stearyloleat, Stearylbehenat, Steaylerucat, Isostearylmyristat, Isostearylpalmitat, Isostearylstearat, Isostearylisostearat, Isostearyloleat, Isostearylbehenat, Oleylmyristat, Oleylpalmitat, Oleylstearat, Oleylisostearat, Oleyloleat, Oleylbehenat, Oleylerucat, Behenylmyristat, Behenylpalmitat, Behenylstearat, Behenylisostearat, Behenyleleat, Behenylbehenat, Behenylrucat, Erucylmyristat, Erucylpalmitat, Erucylstearat, Erucylisostearat, Erucyleleat, Erucylbehenat und Erucylrucat. Daneben eignen sich Ester von linearen C₆-C₂₂-Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, insbesondere 2-Ethylhexanol, Ester von C₃-C₃₈-Alkylhydroxycarbonsäuren mit linearen oder verzweigten C₆-C₂₂-Fettalkoholen - insbesondere Diethylhexylmalat -, Ester von linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen (wie z.B. Propylenglycol, Dimerdiol oder Trimertriol) und/oder Guerbetalkoholen, Triglyceride auf Basis C₆-C₁₀-Fettsäuren, flüssige Mono-/Di-/Triglyceridmischungen auf Basis von C₆-C₁₈-Fettsäuren, Ester von C₆-C₂₂-Fettalkoholen und/oder Guerbetalkoholen mit aromatischen Carbonsäuren, insbesondere Benzoesäure, Ester von C₂-C₁₂-Dicarbonsäuren mit linearen oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Polyolen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und 2 bis 6 Hydroxylgruppen, pflanzliche Öle, verzweigte primäre Alkohole, substituierte Cyclohexane, lineare und verzweigte C₆-C₂₂-Fettalkoholcarbonate, wie z.B. Dicaprylyl Carbonate (Cetiol® CC), Guerbetcarbonate auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10 C-Atomen, Ester der Benzoesäure mit

linearen und/oder verzweigten C₆-C₂₂-Alkoholen (z. B. Finsolv® TN), lineare oder verzweigte, symmetrische oder unsymmetrische Dialkylether mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen pro Alkylgruppe, wie z. B. Dicaprylyl Ether (Cetiol® OE), Ringöffnungsprodukte von epoxidierten Fettsäureestern mit Polyolen (Hydagen® HSP, Sovermol® 750, Sovermol® 1102), Siliconöle (Cyclomethicone, Siliciummethicontypen u.a.) und/oder aliphatische bzw. naphthenische Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Mineralöl, Vaseline, Petrolatum, Squalan, Squalen, Isohexadecane oder Dialkylcyclohexane in Betracht.

Sensorisch besonders elegante Schäume werden erhalten, wenn als Ölkörper Dialkylether und/oder Dialkylcarbonate eingesetzt oder mitverwendet werden. Erfindungsgemäß sind diese daher als Ölkörper bevorzugt. Eine besonders bevorzugte Ölkörper-Kombination enthält Triglyceride und Dialkylcarbonate, vorzugsweise eine Mischung aus Dicaprylyl Carbonate (Cetiol® CC) und Cocoglyceride (Myritol® 331) und/oder Caprylic/Capric Triglyceride (Myritol® 318). Darüber hinaus kann es bevorzugt sein, Siliconverbindungen - wie beispielsweise Cyclomethicone und Dimethicone - zu verwenden, um das unerwünschte, sogenannte „Weißeln“ (Mikroschaumbildung) auf der Haut zu verhindern.

Sensorisch besonders elegante Schaume werden auch mit Ölen wie Cetiol® OE (Dicaprylyl Ether), Finsolv® TN (C12/15 Alkyl Benzoate), Tegosoft® OP (Ethylhexyl Palmitate) und Kombinationen dieser Öl erhalten.

Tenside (Komponente c)

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung enthält zur Schaumbildung und -stabilisierung weitere Tenside, die nicht unter die Komponente (a) fallen. Hierunter werden die dem Fachmann bekannten oberflächenaktiven Substanzen verstanden. Die Tenside sind in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in Mengen von 0,5 – 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 – 8 Gew.-% und insbesondere 2 – 6 Gew.-%, bezogen auf die Aktivsubstanz, enthalten. Erfindungsgemäß kann ein einziges Tensid eingesetzt werden oder ein Gemisch aus Tensiden, wobei letztere bevorzugt sind.

Prinzipiell können die Zusammensetzungen anionische, amphotere, zwitterionische, nichtionische und ferner ggf. auch kationische Tenside enthalten. In einer bevorzugten Ausführungsform ist wenigstens ein Tensid ausgewählt aus der Gruppe der Aniontenside und/oder der zwitterionischen Tenside enthalten. Bevorzugt ist eine Kombination dieser beiden Tensid-Klassen (vide infra).

Aniontenside sind gekennzeichnet durch eine wasserlöslich machende, anionische Gruppe wie z. B. eine Carboxylat-, Sulfat-, Sulfonat- oder Phosphat-Gruppe und einen lipophilen Rest. Hautverträgliche anionische Tenside sind dem Fachmann in großer Zahl aus einschlägigen Handbüchern bekannt und im Handel erhältlich. Es handelt sich dabei insbesondere um Alkylsulfate in Form ihrer Alkali-, Ammonium- oder Alkanolammoniumsalze, Alkylethersulfate, Alkylethercarboxylate, Acylisethionate, Acylsarkosinate, Acyltaurine mit linearen Alkyl- oder Acylgruppen mit 12 bis 18 C-Atomen sowie Sulfosuccinate und Acylglutamate in Form ihrer Alkali- oder Ammoniumsalze. Erfindungsgemäß besonders gut geeignete Aniontenside sind beispielsweise Plantapon® CMGS (Sodium Hydrogenated Glyceryl Cocoate Sulfate), Plantapon® ACG 35 (Sodium Cocoyl Glutamate), Hostapon® CLG (Sodium Lauroyl Glutamate), Rewopol® SBCS 50K (Disodium PEG-5 Laurylcitrate Sulfosuccinate, Sodium Laureth Sulfate) sowie Mischungen dieser Tenside. Für die erfindungsgemäßen Zubereitungen sind unter den anionischen Tensiden Alkalisalze von Sulfosuccinaten bevorzugt geeignet, da sie besonders hautfreundlich sind und sehr stabile und intensive Schäume liefern.

Erfindungsgemäß bevorzugt geeignet sind auch **zwitterionische Tenside**. Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine $\text{-COO}^{(-)}$ - oder $\text{-SO}_3^{(-)}$ -Gruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosalkyldimethylammoniumglycinat, N-Acyl-aminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylaminopropyldimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethylimidazolin mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Ein bevorzugtes zwitterionisches Tensid ist das unter der INCI-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat. Erfindungsgemäß besonders bevorzugt ist Tego® Betain 810 (INCI: Capryl/Capramidopropyl Betaine) sowie eine Tensidmischung aus Rewopol® SBCS 50K (INCI: Disodium PEG-5 Laurylcitrate Sulfosuccinate, Sodium Laureth Sulfate) und Tego® Betain 810 (Capryl/Capramidopropyl Betaine), insbesondere im Gewichtsverhältnis 1 : 4 bis 4 : 1, ganz besonders bevorzugt im Gewichtsverhältnis von 1:4 bis 1:1.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der Sonnenschutzemulsion enthält (a) 2 – 10 Gew.-% Poly(12-hydroxystearinsäure)polyglycerinester, (b) 1 – 20 Gew.-% Ölkörper enthaltend Dialkylcarbonate, (c) 0,5 – 10 Gew.-% eines Gemisches aus Cocamidopropylbetain und Sulfosuccinaten und (d) 0,5 – 20 Gew.-% UV-Lichtschutzfilter und (e) 30 – 80 Gew.-% Wasser.

Unter **ampholytischen Tensiden** werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C₈-C₁₈-Alkyl- oder Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO₃H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkylaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C₁₂₋₁₈-Acylsarcosin.

Als **kationische Tenside** sind insbesondere quartäre Ammoniumverbindungen verwendbar. Tenside aus dieser Stoffklasse haben eine besonders hohe Affinität zur Haut und können den Grad der sensorischen Glätte verbessern. Hierzu zählen unter anderem Ammoniumhalogenide, insbesondere Chloride und Bromide, wie Alkyltrimethylammoniumchloride, Dialkyldimethylammoniumchloride und Trialkylmethylammoniumchloride, z. B. Cetyltrimethylammoniumchlorid, Stearyltrimethylammoniumchlorid, Distearylidimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid und Tricetyltrimethylammoniumchlorid. Weiterhin können die sehr gut biologisch abbaubaren quaternären Esterverbindungen, wie beispielsweise die unter dem Warenzeichen Stepantex® vertriebenen Dialkylammoniummethosulfate und Methylhydroxyalkyldialkoyloxyalkylammoniummethosulfate und die entsprechenden Produkte der Dehyquart®-Reihe, als kationische Tenside eingesetzt werden. Unter der Bezeichnung „Esterquats“ werden im allgemeinen quaternierte Fettsäuretriethanolaminestersalze verstanden. Sie verleihen den Zusammensetzungen einen besonderen Weichgriff. Es handelt sich dabei um bekannte Stoffe, die man nach den einschlägigen Methoden der organischen Chemie herstellt. Weitere erfindungsgemäß verwendbare kationische Tenside stellen die quaternisierten Proteinhydrolysate dar.

Nicht-ionische Emulgatoren

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können zusätzlich auch weitere **nichtionische Emulgatoren** enthalten, die nicht unter die als Komponente (a) genannten Polyolpoly-12-hydroxystearate fallen. Nichtionische Emulgatoren zeichnen sich durch ihre Hautfreundlichkeit und Milde sowie ihre ökotoxologisch guten Eigenschaften aus. Durch Verwendung einer Kombination nicht-ionischer W/O und O/W-Emulgatoren kann weiterhin Stabilität und Sensorik der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen verbessert werden.

Zur Gruppe der nicht-ionischen Emulgatoren gehören:

- Anlagerungsprodukte von 2 bis 50 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 20 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 40 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 40 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe.
- C_{12/18}-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 50 Mol Ethylenoxid an Glycerin.
- Glycerinmono- und -diester und Sorbitanmono- und -diester von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und deren Ethylenoxidanlagerungsprodukte.
- Alkylmono- und -oligoglycoside mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und deren ethoxylierte Analoga.
- Anlagerungsprodukte von 7 bis 60 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl.
- Andere als die unter Komponente (a) genannten Polyol- und Polyglycerinester, wie z. B. Polyglycerindiisostearat oder Polyglycerindimerat. Ebenfalls geeignet sind Gemische von Verbindungen aus diesen Substanzklassen.
- Anlagerungsprodukte von 2 bis 15 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl.
- Partialester auf Basis linearer, verzweigter, ungesättigter bzw. gesättigter C₆-C₂₂-Fettsäuren, Ricinolsäure sowie 12-Hydroxystearinsäure mit Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Zuckeralkoholen (z. B. Sorbit), Alkylglucosiden (z. B. Methylglucosid, Butylglucosid, Laurylglucosid) sowie Polyglucosiden (z. B. Cellulose), oder Mischester wie z. B. Glycerylstearatcitrat und Glycerylstearatlactat.
- Wollwachsalkohole.
- Polysiloxan-Polyalkyl-Polyether-Copolymere bzw. entsprechende Derivate.
- Mischester aus Pentaerythrit, Fettsäuren, Citronensäure und Fettalkohol und/oder Mischester von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, Methylglucose und Polyolen, vorzugsweise Glycerin oder Polyglycerin.
- Polyalkylenglykole.

Die Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder von Propylenoxid an Fettalkohole, Fettsäuren, Alkylphenole, Glycerinmono- und -diester sowie Sorbitanmono- und -diester von Fettsäuren oder an Ricinusöl stellen bekannte, im Handel erhältliche Produkte dar. Es handelt sich dabei um Homologengemische, deren mittlerer Alkoxyierungsgrad dem Verhältnis der Stoffmengen von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und Substrat, mit denen die Anlagerungsreaktion durchgeführt wird, entspricht. Je nach Ethoxyierungsgrad handelt es sich um W/O- oder O/W-Emulgatoren. Für die erfindungsgemäßen Zubereitungen sind die Umsetzungsprodukte mit 1 – 100 Mol Ethylenoxid besonders gut geeignet.

Erfindungsgemäß bevorzugt sind Abmischungen von Polyolpoly-12-hydroxystearaten mit anderen Emulgatoren, die beispielsweise unter der Bezeichnung Eumulgin® VL 75 (O/W-Emulgator) und Dehymuls® SBL (W/O-Emulgator) von der Cognis Deutschland GmbH & Co. KG vertrieben werden.

Als lipophile W/O-Emulgatoren eignen sich prinzipiell Emulgatoren mit einem HLB-Wert von 1 bis 8, die in zahlreichen Tabellenwerken zusammengefaßt und dem Fachmann bekannt sind. Für ethoxylierte Produkte läßt sich der HLB-Wert auch nach folgender Formel berechnen: $HLB = (100 - L) : 5$, wobei L der Gewichtsanteil der lipophilen Gruppen, d. h. der Fettalkyl- oder Fettacylgruppen in Gewichtsprozent, in den Ethylenoxidaddukten ist.

Vorteilhaft aus der Gruppe der W/O-Emulgatoren sind Partialester von Polyolen, insbesondere von C₃-C₆-Polyolen, wie beispielsweise Glycerylmonoestern, Partialester des Pentaerythrits oder Zuckerestern, z. B. Saccharosedistearat, Sorbitanmonoistearat, Sorbitansesquiistearat, Sorbitandiistearat, Sorbitantriistearat, Sorbitanmonooleat, Sorbitansesquioleat, Sorbitandioleat, Sorbitantrioleat, Sorbitanmonoerucat, Sorbitansesquierucat, Sorbitandierucat, Sorbitantrierucat, Sorbitanmonoricinoleat, Sorbitansesquiricinoleat, Sorbitandiricinoleat, Sorbitantriricinoleat, Sorbitanmonohydroxystearat, Sorbitansesquihydroxystearat, Sorbitandihydroxystearat, Sorbitantrihydroxystearat, Sorbitanmonotartrat, Sorbitansesquitartrat, Sorbitanditartrat, Sorbitantritartrat, Sorbitanmonocitrat, Sorbitansesquicitrat, Sorbitandicitrat, Sorbitantricitrat, Sorbitanmonomaleat, Sorbitansesquimaleat, Sorbitandimaleat, Sorbitantrimaleat sowie deren technische Gemische. Als Emulgatoren geeignet sind auch Anlagerungsprodukte von 1 bis 30, vorzugsweise 5 bis 10 Mol Ethylenoxid an die genannten Sorbitanester.

Zur Gruppe der nicht-ionischen O/W-Emulgatoren (HLB-Wert: 8–18) und/oder Solubilisatoren zählen u.a. Ethylenoxid-Addukte mit einem entsprechend hohen Ethoxylierungsgrad, z. B. 10 - 20 Ethylenoxid-Einheiten für O/W-Emulgatoren und 20 – 40 Ethylenoxid-Einheiten für sogenannte Solubilisatoren.

Nicht-ionische Emulgatoren aus der Gruppe der Alkyloligoglycoside sind besonders hautfreundlich und können daher im Sinne der Erfindung bevorzugt als O/W-Emulgatoren geeignet sein, da sie unabhängig von der Polarität des eingesetzten Ölkörpers ein besonders hohes Stabilisierungspotential, insbesondere in Kombination mit den erfindungsgemäßen Emulgatoren aufweisen. C₈-C₂₂-Alkylmono- und -oligoglycoside, ihre Herstellung und ihre Verwendung sind aus dem Stand der Technik bekannt. Ihre Herstellung erfolgt insbesondere durch Umsetzung von Glucose oder Oligosacchariden mit primären Alkoholen mit 8 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 12 bis 22, und besonders bevorzugt 12 bis 18 C-

Atomen. Bezüglich des Glycosidrestes gilt, dass sowohl Monoglycoside, bei denen ein cyclischer Zuckerrest glycosidisch an den Fettalkohol gebunden ist, als auch oligomere Glycoside mit einem Oligomerisationsgrad bis vorzugsweise etwa 8 geeignet sind. Der Oligomerisierungsgrad ist dabei ein statistischer Mittelwert, dem eine für solche technischen Produkte übliche Homologenverteilung zugrunde liegt. Produkte, die unter der Bezeichnung Plantacare[®] zur Verfügung stehen, enthalten eine glucosidisch gebundene C₈-C₁₆-Alkylgruppe an einem Oligoglucosidrest, dessen mittlerer Oligomerisationsgrad bei 1 bis 2 liegt. Auch die vom Glucamin abgeleiteten Acylglucamide sind als nicht-ionische Emulgatoren geeignet. Erfindungsgemäß vorteilhaft einsetzbar ist ein Gemisch, das unter der Bezeichnung Emulgade[®] PL 68/50 von der Cognis Deutschland GmbH & Co. KG vertrieben und ein 1:1-Gemisch aus Alkylpolyglucosiden und Fettalkoholen darstellt.

UV-Lichtschutzfilter (Komponente d)

Die Sonnenschutzemulsion enthält als Komponente (d) einen UV-Lichtschutzfilter oder eine Kombination von UV-Lichtschutzfiltern. Kombinationen verschiedener UV-Lichtschutzfilter sind erfindungsgemäß bevorzugt, da sie einen „Breitbandschutz“ vor UV-Strahlen verschiedener Wellenlängen gewährleisten.

Erfindungsgemäß sind als UV-Lichtschutzfaktoren bei Raumtemperatur flüssige oder kristalline organische Substanzen (Lichtschutzfilter) geeignet, die in der Lage sind, ultraviolette Strahlen zu absorbieren und die aufgenommene Energie in Form längerwelliger Strahlung, z.B. Wärme wieder abzugeben. UV-B-Filter können öllöslich oder wasserlöslich sein. Als öllösliche Substanzen sind z.B. zu nennen:

- 3-Benzylidencampher bzw. 3-Benzylidennorcampher und dessen Derivate, z.B. 3-(4-Methylbenzyliden)campher wie in der EP 0693471 B1 beschrieben;
- 4-Aminobenzoessäurederivate, vorzugsweise 4-(Dimethylamino)benzoessäure-2-ethyl-hexylester, 4-(Dimethylamino)benzoessäure-2-octylester und 4-(Dimethylamino)benzoessäureamylester;
- Ester der Zimtsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester, 4-Methoxy-zimtsäurepropylester, 4-Methoxyzimtsäureisoamylester, 2-Cyano-3,3-phenylzimtsäure-2-ethylhexylester (Octocrylene);
- Ester der Salicylsäure, vorzugsweise Salicylsäure-2-ethylhexylester, Salicylsäure-4-iso-propylbenzylester, Salicylsäurehomomenthylester;
- Derivate des Benzophenons, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon;

- Ester der Benzalmalonsäure, vorzugsweise 4-Methoxybenzmalonsäure-di-2-ethylhexyl-ester;
- Triazinderivate, wie z.B. 2,4,6-Triänilino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy)-1,3,5-triazin und Octyl Triazon, wie in der **EP 0818450 A1** beschrieben oder Dioctyl Butamido Triazone (Uvasorb® HEB);
- Propan-1,3-dione, wie z.B. 1-(4-tert. Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion;
- Ketotricyclo(5.2.1.0)decan-Derivate, wie in der **EP 0694521 B1** beschrieben.

Als wasserlösliche Substanzen kommen in Frage:

- 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und deren Alkali-, Erdalkali-, Ammonium-, Alkylammonium-, Alkanolammonium- und Glucammoniumsalze;
- 2,2-(1,4-Phenylene)bis-1H-benzimidazole – 4,6 disulfonsäure und ihre Salze, bevorzugt das Natriumsalz
- Sulfonsäurederivate von Benzophenonen, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzo-phenon-5-sulfonsäure und ihre Salze;
- Sulfonsäurederivate des 3-Benzylidencamphers, wie z.B. 4-(2-Oxo-3-bornylidenmethyl)-benzolsulfonsäure und 2-Methyl-5-(2-oxo-3-bornyliden)sulfonsäure und deren Salze.

Als typische UV-A-Filter kommen insbesondere Derivate des Benzoylmethans in Frage, wie beispielsweise 1-(4'-tert. Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion, 4-tert.-Butyl-4'-methoxydibenzoylmethan (Parsol® 1789), 1-Phenyl-3-(4'-isopropylphenyl)-propan-1,3-dion sowie Enaminverbindungen, wie beschrieben in der **DE 19712033 A1** (BASF). Die UV-A und UV-B-Filter können selbstverständlich auch in Mischungen eingesetzt werden. Günstige Kombinationen bestehen aus den Derivaten des Benzoylmethans, z. B. 4-tert.-Butyl-4'-methoxydibenzoylmethan (Parsol® 1789) und 2-Cyano-3,3-phenylzimsäure-2-ethyl-hexylester (Octocrylene) sowie Benzylidene Malonate Polysiloxane (Parsol® SLX) in Kombination mit Estern der Zimsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimsäure-2-ethylhexylester und/oder 4-Methoxyzimsäurepropylester und/oder 4-Methoxyzimsäureisoamylester. Parsol® SLX ist ein bevorzugt geeigneter, öllöslicher UV-Filter für die erfindungsgemäßen Schaumemulsionen, mit dem sich ein besonders gutes Hautgefühl des Schaums erreichen läßt. Vorteilhaft werden derartige Kombinationen mit wasserlöslichen Filtern wie z.B. 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und deren Alkali-, Erdalkali-, Ammonium-, Alkylammonium-, Alkanolammonium- und Glucammoniumsalze kombiniert. Im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Ethylhexyl Triazone – Uvinul® T 150 (2,4,6-Tris[p-(2-ethylhexyloxy-carbonyl)anilino]-1,3,5-triazin, Diethylhexyl Butamido Triazone – Uvasorb® HEB (4,4'-[(6-[4-((1,1-Dimethylethyl)-amino-carbonyl)phenylamino]-1,3,5-triazin-2,4-yl)diimino]bis-(benzoesäure-2-ethyl-

hexylester), Octocrylene – Neo Heliopan® 303 (2-Cyan-3,3-diphenyl-acrylsäure-(2-ethylhexylester), Butyl Methoxydibenzoylmethane – Parsol® 1789 (1-(4-tert.-Butylphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)propan-1,3-dion), Ethylhexyl Methoxycinnamat – Neo Heliopan® AV (4-Methoxy-zimtsäure-2-ethyl-hexylester) bzw. Isoamyl p-Methoxycinnamat – Neo Heliopan® E 1000 (4-Methoxy-zimtsäure-isoamylester), Homosalat – Neo Heliopan® HMS (3,3,5-Trimethyl-cyclohexyl-salicylat), Ethylhexyl Salicylat – Neo Heliopan® OS (Salicylsäure-2-ethylhexylester), 4-Methylbenzylidene Camphor – Neo Heliopan® MBC (2-(4-Methylbenzyliden)-DL-campher, Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid – Neo Heliopan® Hydro (2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und ihre Salze), Disodium Phenyl Dibenzimidazole Tetrasulfonate – Neo Heliopan® AP (2,2-(1,4-Phenylene)bis-(1H-benzimidazole – 4,6 disulfonic acid und ihre Salze) bevorzugt.

Neben den genannten löslichen Stoffen kommen für diesen Zweck auch unlösliche Lichtschutzpigmente, nämlich feindisperse Metalloxide bzw. Salze in Frage. Beispiele für geeignete Metalloxide sind insbesondere Zinkoxid und Titandioxid und ferner Oxide des Eisens, Zirkoniums, Siliciums, Mangans, Aluminiums und Cers sowie deren Gemische. Als Salze können Silicate (Talk), Bariumsulfat oder Zinkstearat eingesetzt werden. Die Oxide und Salze werden in Form der Pigmente für hautpflegende und hautschützende Emulsionen und auch für die dekorative Kosmetik verwendet. Die Partikel sollten einen mittleren Durchmesser von weniger als 100 nm, vorzugsweise zwischen 5 und 50 nm und insbesondere zwischen 15 und 30 nm aufweisen. Sie können eine sphärische Form aufweisen, es können jedoch auch solche Partikel zum Einsatz kommen, die eine ellipsoide oder in sonstiger Weise von der sphärischen Gestalt abweichende Form besitzen. Die Pigmente können auch oberflächenbehandelt, d.h. hydrophilisiert oder hydrophobiert vorliegen. Typische Beispiele sind gecoatete Titandioxide, wie z.B. Titandioxid T 805 (Degussa) oder Eusolex® T2000 (Merck). Als hydrophobe Coatingmittel kommen dabei vor allem Silicone und dabei speziell Trialkoxyoctylsilane oder Dimethicone in Frage. In Sonnenschutzmitteln werden bevorzugt sogenannte Mikro- oder Nanopigmente eingesetzt. Vorzugsweise wird mikronisiertes Zinkoxid verwendet. Weitere geeignete UV-Lichtschutzfilter sind der Übersicht von P.Finkel in *SÖFW-Journal* **122**, 543 (1996) sowie *Parf. Kosm.* **3**, 11 (1999) zu entnehmen.

Neben den beiden vorgenannten Gruppen primärer UV-Lichtschutzfilter können auch sekundäre Lichtschutzfilter vom Typ der Antioxidantien eingesetzt werden, die die photochemische Reaktionskette unterbrechen, welche ausgelöst wird, wenn UV-Strahlung in die Haut eindringt. Typische Beispiele hierfür sind Aminosäuren (z.B. Glycin, Histidin, Tyrosin, Tryptophan) und deren Derivate, Imidazole (z.B. Urocaninsäure) und deren Derivate, Peptide wie D,L-Carnosin, D-Carnosin, L-Carnosin und deren Derivate

(z.B. Anserin), Carotinoide, Carotine (z.B. α -Carotin, β -Carotin, Lycopin) und deren Derivate, Chlorogensäure und deren Derivate, Liponsäure und deren Derivate (z.B. Dihydroliponsäure), Aurothioglucose, Propylthiouracil und andere Thiole (z.B. Thioredoxin, Glutathion, Cystein, Cystin, Cystamin und deren Glycosyl-, N-Acetyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Amyl-, Butyl- und Lauryl-, Palmitoyl-, Oleyl-, γ -Linoleyl-, Cholesteryl- und Glycerylester) sowie deren Salze, Dilaurylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Thiodipropionsäure und deren Derivate (Ester, Ether, Peptide, Lipide, Nukleotide, Nukleoside und Salze) sowie Sulfoximinverbindungen (z.B. Buthioninsulfoximine, Homocysteinsulfoximin, Butioninsulfone, Penta-, Hexa-, Heptathioninsulfoximin) in sehr geringen verträglichen Dosierungen (z.B. pmol bis $\mu\text{mol/kg}$), ferner (Metall)-Chelatoren (z.B. α -Hydroxyfettsäuren, Palmitinsäure, Phytinsäure, Lactoferrin), α -Hydroxysäuren (z.B. Citronensäure, Milchsäure, Äpfelsäure), Huminsäure, Gallensäure, Gallenextrakte, Bilirubin, Biliverdin, EDTA, EGTA und deren Derivate, ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate (z.B. γ -Linolensäure, Linolsäure, Ölsäure), Folsäure und deren Derivate, Ubichinon und Ubichinol und deren Derivate, Vitamin C und Derivate (z.B. Ascorbylpalmitat, Mg-Ascorbylphosphat, Ascorbylacetat), Tocopherole und Derivate (z.B. Vitamin-E-acetat), Vitamin A und Derivate (Vitamin-A-palmitat) sowie Koniferylbenzoat des Benzoeharzes, Rutinsäure und deren Derivate, α -Glycosylrutin, Ferulasäure, Furfurylidenglucitol, Carnosin, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, Nordihydroguajakharzsäure, Nordihydroguajaretsäure, Trihydroxybutyrophenon, Harnsäure und deren Derivate, Mannose und deren Derivate, Superoxid-Dismutase, Zink und dessen Derivate (z.B. ZnO , ZnSO_4) Selen und dessen Derivate (z.B. Selen-Methionin), Stilbene und deren Derivate (z.B. Stilbenoxid, trans-Stilbenoxid) und die erfindungsgemäß geeigneten Derivate (Salze, Ester, Ether, Zucker, Nukleotide, Nukleoside, Peptide und Lipide) dieser genannten Wirkstoffe.

Erfindungsgemäß bevorzugt ist der Einsatz einer Kombination primärer UV-Lichtschutzfilter oder eine Kombination primärer und sekundärer UV-Lichtschutzfilter.

Feuchthaltemittel/Hautbefeuchtungsmittel

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die Sonnenschutzemulsion auch ein Feuchthaltemittel. Dieses dient zur weiteren Optimierung der sensorischen Eigenschaften der Zusammensetzung sowie zur Feuchtigkeitsregulierung der Haut. Auch die Kältestabilität der erfindungsgemäßen Zubereitungen, insbesondere im Falle von Emulsionen, wird dadurch erhöht werden. Die Feuchthaltemittel sind üblicherweise in einer Menge von 0,1 – 15 Gew.-%, vorzugsweise 1 – 10 Gew.-%, und insbesondere 3 – 5 Gew.-% enthalten.

Erfindungsgemäß geeignet sind u.a. Aminosäuren, Pyrrolidoncarbonsäure, Milchsäure und deren Salze, Lactitol, Harnstoff und Harnstoffderivate, Harnsäure, Glucosamin, Kreatinin, Spaltprodukte des Kollagens, Chitosan oder Chitosansalze/-derivate, und insbesondere Polyole und Polyolderivate (z. B. Glycerin, Diglycerin, Triglycerin, Ethylenglycol, Propylenglycol, Butylenglycol, Erythrit, 1,2,6-Hexantriol, Polyethylenglycole wie PEG-4, PEG-6, PEG-7, PEG-8, PEG-9, PEG-10, PEG-12, PEG-14, PEG-16, PEG-18, PEG-20), Zucker und Zuckerderivate (u.a. Fructose, Glucose, Maltose, Maltitol, Mannit, Inosit, Sorbit, Sorbitylsilandiol, Sucrose, Trehalose, Xylose, Xylit, Glucuronsäure und deren Salze), ethoxyliertes Sorbit (Sorbeth-6, Sorbeth-20, Sorbeth-30, Sorbeth-40), Honig und gehärteter Honig, gehärtete Stärkehydrolysate sowie Mischungen aus gehärtetem Weizenprotein und PEG-20-Acetatcopolymer. Erfindungsgemäß bevorzugt geeignet als Feuchthaltemittel sind Glycerin, Diglycerin, Triglycerin und Butylenglycol.

Insektenrepellent-Wirkstoffe

Eine weitere Ausführungsform der erfindungsgemäßen Sonnenschutzemulsion kann zusätzlich Insektenrepellent-Wirkstoffe oder eine Kombination dieser Wirkstoffe enthalten.

Als **Insekten-Repellentien** kommen beispielsweise N,N-Diethyl-m-toluamid, 1,2-Pentandiol oder 3-(N-n-Butyl-N-acetyl-amino)-propionic acid-ethyl ester), welches unter der Bezeichnung Insect Repellent 3535 von der Merck KGaA vertrieben wird, sowie Butylacetylaminopropionate in Frage. Sie werden in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen üblicherweise in einer Menge von 0,1 – 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 – 8 Gew.-%, und besonders bevorzugt in einer Menge von 2 – 6 Gew.-% bezogen auf die Gesamtzusammensetzung eingesetzt.

Viskositätsregulatoren

Die gewünschte Viskosität der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen kann durch Zugabe von Viskositätsregulatoren erreicht werden. Als Viskositätsregulatoren kommen u.a. Konsistenzgeber, wie z. B. Fettalkohole oder Hydroxyfettalkohole mit 12 bis 22 und vorzugsweise 16 bis 18 Kohlenstoffatomen sowie Partialglyceride, Fettsäuren mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen oder 12-Hydroxyfettsäuren in Betracht. Geeignet ist auch eine Kombination dieser Stoffe mit AlkyloligoglucoSIDen und/oder Fettsäure-N-methylglucamiden gleicher Kettenlänge, da derartige Kombinationen besonders stabile und homogene Emulsionen liefern. Zu den Viskositätsregulatoren zählen auch Verdickungsmittel wie beispielsweise

Aerosil-Typen (hydrophile Kieselsäuren), Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethyl- und Hydroxypropylcellulose, ferner höhermolekulare Polyethylenglycolmono- und -diester von Fettsäuren, Polyacrylate, (z.B. Carbopole® und Pemulen-Typen von Goodrich; Synthalene® von Sigma; Keltrol-Typen von Kelco; Sepigel-Typen von Seppic; Salcare-Typen von Allied Colloids), unvernetzte und mit Polyolen vernetzte Polyacrylsäuren, Polyacrylamide, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon. Als besonders wirkungsvoll haben sich auch Bentonite, wie z.B. Bentone® Gel VS-5PC (Rheox) erwiesen, bei dem es sich um eine Mischung aus Cyclopentasiloxan, Distearidmonium Hectorit und Propylencarbonat handelt. Auch Tenside, wie beispielsweise ethoxylierte Fettsäureglyceride, Ester von Fettsäuren mit Polyolen, wie beispielsweise Pentaerythrit oder Trimethylolpropan, Fettalkoholethoxylate mit eingengerter Homologenverteilung, Alkyloligoglucoside sowie Elektrolyte, wie z. B. Kochsalz und Ammoniumchlorid können zur Viskositätsregulierung eingesetzt werden.

Als Viskositätsregulatoren eignen sich auch anionische, zwitterionische, amphotere und nichtionische Copolymere wie beispielsweise Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/Isobornylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymere und deren Ester, Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/Acrylat-Copolymere, Octylacrylamid/Methylmethacrylat/tert.-Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat/Vinylcaprolactam-Terpolymere sowie gegebenenfalls derivatisierte Celluloseether und Silicone.

Weitere Hilfs- und Zusatzstoffe (fakultativ)

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können je nach Art und Zweck der Applikation weitere Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten, wie beispielsweise Fette und Wachse, Perlglanzwaxse, Überfettungsmittel, Stabilisatoren, kationische, zwitterionische oder amphotere Polymere, biogene Wirkstoffe, Filmbildner, Quellmittel, Hydrotrope, Konservierungsmittel, Antischuppenmittel, Selbstbräuner, Solubilisatoren, Parfümöle, Farbstoffe, etc., die nachstehend beispielhaft aufgeführt sind.

Unter **Fetten und Wachsen** werden im Sinne der Erfindung alle Lipide mit fett- oder wachsartiger Konsistenz verstanden, die einen Schmelzpunkt oberhalb von 20 °C aufweisen. Hierzu gehören beispielsweise die klassischen Triacylglycerine, also die Dreifachester von Fettsäuren mit Glycerin, die pflanzlicher oder tierischer Herkunft sein können. Hierbei kann es sich auch um Mischester, also um Dreifachester aus Glycerin mit verschiedenen Fettsäuren, oder aber um ein Gemisch verschiedener Glyceride

handeln. Hierzu gehören auch Gemische aus Mono- Di- und Triglyceriden. Erfindungsgemäß besonders gut geeignet sind sogenannte gehärtete Fette und Öle, die durch Partialhydrierung gewonnen werden. Pflanzliche gehärtete Fette und Öle sind bevorzugt, z. B. gehärtetes Rizinusöl, Erdnußöl, Sojaöl, Rapsöl, Rübsamenöl, Baumwollsaatöl, Sojaöl, Sonnenblumenöl, Palmöl, Palmkernöl, Leinöl, Mandelöl, Maisöl, Olivenöl, Sesamöl, Kakaobutter und Kokosfett. Besonders geeignet sind oxidationsstabile pflanzliche Glyceride, die unter der Bezeichnung Cegesoft® oder Novata® angeboten werden.

Als Wachse kommen u.a. natürliche Wachse, wie z.B. Candelillawachs, Carnaubawachs, Japanwachs, Espartograswachs, Korkwachs, Guarumawachs, Reiskeimölwachs, Zuckerrohrwachs, Ouricurywachs, Montanwachs, Bienenwachs, Schellackwachs, Walrat, Lanolin (Wollwachs), Bürzelfett, Ceresin, Ozokerit (Erdwachs), Petrolatum, Paraffinwachse, Mikrowachse; chemisch modifizierte Wachse (Hartwachse), wie z.B. Montanesterwachse, Sasolwachse, hydrierte Jojobawachse sowie synthetische Wachse, wie z.B. Polyalkylenwachse und Polyethylenglycolwachse in Frage.

Neben den Fetten kommen als Zusatzstoffe auch fettähnliche Substanzen, wie Lecithine und Phospholipide in Frage. Lecithine sind Glycero-Phospholipide, die sich aus Fettsäuren, Glycerin, Phosphorsäure und Cholin durch Veresterung bilden, und häufig auch als Phosphatidylcholine (PC) bezeichnet werden. Als Beispiel für natürliche Lecithine seien die Kepheline genannt, die auch als Phosphatidsäuren bezeichnet werden und Derivate der 1,2-Diacyl-*sn*-glycerin-3-phosphorsäuren darstellen. Dem gegenüber versteht man unter Phospholipiden gewöhnlich Mono- und vorzugsweise Diester der Phosphorsäure mit Glycerin (Glycerinphosphate). Auch Sphingosine bzw. Sphingolipide kommen als fettartige Stoffe in Frage.

Als **Perlglanzwachse** geeignet sind beispielsweise Alkylenglycolester, speziell Ethylenglycoldistearat; Fettsäurealkanamide, speziell Kokosfettsäurediethanolamid; Partialglyceride, speziell Stearinsäuremonoglycerid; Ester von mehrwertigen, gegebenenfalls hydroxysubstituierten Carbonsäuren mit C₆-C₂₂-Fettalkoholen, speziell langkettige Ester der Weinsäure; Fettstoffe, wie beispielsweise Fettalkohole, Fettketone, Fettaldehyde, Fettether und Fettcarbonate, die in Summe mindestens 24 Kohlenstoffatome aufweisen - speziell Lauron® ; Distearylether; Fettsäuren wie Stearinsäure, C₁₂-C₂₂-Hydroxyfettsäuren, Behensäure, Ringöffnungsprodukte von C₁₂-C₂₂-Olefinepoxiden mit C₁₂-C₂₂-Fettalkoholen und/oder Polyolen mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen und 2 bis 10 Hydroxylgruppen sowie deren Mischungen.

Als **Überfettungsmittel** können Substanzen wie beispielsweise Lanolin und Lecithin sowie polyethoxylierte oder acylierte Lanolin- und Lecithinderivate, Polyolfettsäureester, Monoglyceride und Fettsäurealkanolamide verwendet werden, wobei letztere gleichzeitig als Schaumstabilisatoren dienen.

Als sogenannte **Stabilisatoren** können Metallsalze von Fettsäuren, wie z.B. Magnesium-, Aluminium- und/oder Zinkstearat bzw. -ricinoleat eingesetzt werden.

Geeignete **kationische Polymere**, welche die Sensorik der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen weiter optimieren und der Haut ein Gefühl der Weichheit verleihen, sind beispielsweise kationische Cellulosederivate, wie z.B. eine quaternierte Hydroxyethylcellulose, die unter der Bezeichnung Polymer JR 400® von Amerchol erhältlich ist, kationische Stärke, Copolymere von Diallylammoniumsalzen und Acrylamiden, quaternierte Vinylpyrrolidon/Vinylimidazol-Polymere, wie z.B. Luviquat® (BASF), Kondensationsprodukte von Polyglycolen und Aminen, quaternierte Kollagenpolypeptide, wie beispielsweise Lauryldimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Collagen (Lamequat®L/Grünau), quaternierte Weizenpolypeptide, Polyethylenimin, kationische Siliconpolymere, wie z.B. Amodimethicone, Copolymere der Adipinsäure und Dimethylaminohydroxypropyldiethylentriamin (Cartaretine®/Sandoz), Copolymere der Acrylsäure mit Dimethyldiallylammoniumchlorid (Merquat® 550/Chemviron), Polyaminopolyamide sowie deren vernetzte wasserlöslichen Polymere, kationische Chitinderivate wie beispielsweise quaterniertes Chitosan, gegebenenfalls mikrokristallin verteilt, Kondensationsprodukte aus Dihalogenalkylen, wie z.B. Dibrombutan mit Bisdialkylaminen, wie z.B. Bis-Dimethylamino-1,3-propan, kationischer Guar-Gum, wie z.B. Jaguar® CBS, Jaguar® C-17, Jaguar® C-16 der Firma Celanese, quaternierte Ammoniumsalz-Polymere, wie z.B. Mirapol® A-15, Mirapol® AD-1, Mirapol® AZ-1 der Firma Miranol.

Geeignete **Siliconverbindungen** wurden bereits bei den Ölkörpern erwähnt. Neben Dimethylpolysiloxanen, Methylphenylpolysiloxanen und cyclischen Siliconen sind auch amino-, fettsäure-, alkohol-, polyether-, epoxy-, fluor-, glykosid- und/oder alkylmodifizierte Siliconverbindungen geeignet, die bei Raumtemperatur sowohl flüssig als auch harzförmig vorliegen können. Weiterhin geeignet sind Simethicone, bei denen es sich um Mischungen aus Dimethiconen mit einer durchschnittlichen Kettenlänge von 200 bis 300 Dimethylsiloxan-Einheiten und Siliciumdioxid oder hydrierten Silicaten handelt.

Erfindungsgemäß geeignete **biogene Wirkstoffe** sind beispielsweise Tocopherol, Tocopherolacetat, Tocopherolpalmitat, Ascorbinsäure, (Desoxy)Ribonucleinsäure und deren Fragmentierungsprodukte, β -Glucane, Retinol, Bisabolol, Allantoin, Phytantriol, Panthenol, AHA-Säuren, Aminosäuren, Ceramide,

Pseudoceramide, essentielle Öle, Pflanzenextrakte, wie z.B. Prunusextrakt, Bambaranussextrakt und Vitaminkomplexe zu verstehen. Derartige Wirkstoffe werden als Radikalfänger in Sonnenschutzformulierungen eingesetzt und dienen der Regeneration der Haut.

Sogenannte **Filmbildner**, die zu einer weiteren Verbesserung der Sensorik der erfindungsgemäßen Zubereitungen führen, sind beispielsweise Chitosan, mikrokristallines Chitosan, quaterniertes Chitosan, Kollagen, Hyaluronsäure bzw. deren Salze und ähnliche Verbindungen, sowie die bereits unter den Viskositätsregulatoren genannten Polyvinylpyrrolidone, Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymerisate, Polymere der Acrylsäurereihe und quaternäre Cellulose-Derivate.

Als **Antischuppenwirkstoffe** kommen Pirocton Olamin (1-Hydroxy-4-methyl-6-(2,4,4-trimethylpentyl)-2-(1H)-pyridinonmonoethanolaminsalz), Baypival® (Climbazole), Ketoconazol®, (4-Acetyl-1-{4-[2-(2,4-dichlorphenyl) r-2-(1H-imidazol-1-ylmethyl)-1,3-dioxylan-c-4-ylmethoxyphenyl] piperazin, Ketoconazol, Elubiol, Selendisulfid, Schwefel kolloidal, Schwefelpolyethylenglykolsorbitanmonooleat, Schwefelrizinolpolyethoxylat, Schwefelteer-Destillate, Salicylsäure (bzw. in Kombination mit Hexachlorophen), Undexylensäure Monoethanolamid Sulfosuccinat Na-Salz, Lamepon® UD (Protein-Undecylensäurekondensat), Zinkpyrithion, Aluminiumpyrithion und Magnesiumpyrithion/Dipyrithion-Magnesiumsulfat in Frage.

Als **Selbstbräuner** eignet sich z. B. Dihydroxyaceton. Als **Tyrosinaseinhibitoren**, welche die Bildung von Melanin verhindern und Anwendung in Depigmentierungsmitteln finden, kommen beispielsweise Arbutin, Ferulasäure, Kojisäure, Cumarinsäure und Ascorbinsäure (Vitamin C) in Frage.

Zur Verbesserung des Fließverhaltens der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können ferner **Hydrotrope**, wie beispielsweise Ethanol, Isopropylalkohol, oder Polyole eingesetzt werden. Polyole, die hier in Betracht kommen, besitzen vorzugsweise 2 bis 15 Kohlenstoffatome und mindestens zwei Hydroxylgruppen. Die Polyole können noch weitere funktionelle Gruppen, insbesondere Aminogruppen, enthalten bzw. mit Stickstoff modifiziert sein. Typische Beispiele sind:

- Glycerin;
- Alkylenglycole, wie beispielsweise Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol, Butylenglycol, Hexylenglycol sowie Polyethylenglycole mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 100 bis 1.000 Dalton;
- technische Oligoglyceringemische mit einem Eigenkondensationsgrad von 1,5 bis 10 wie etwa technische Diglyceringemische mit einem Diglyceringehalt von 40 bis 50 Gew.-%;

- Metholverbindungen, wie insbesondere Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Pentaerythrit und Dipentaerythrit;
- Kurzkettige Alkylglucoside, insbesondere solche mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, wie beispielsweise Methyl- und Butylglucosid;
- Zuckeralkohole mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Sorbit oder Mannit,
- Zucker mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Glucose oder Saccharose;
- Aminozucker, wie beispielsweise Glucamin;
- Dialkoholamine, wie Diethanolamin oder 2-Amino-1,3-propandiol.

Als **Konservierungsmittel** eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehydlösung, Parabene, Pentandiol oder Sorbinsäure sowie die unter der Bezeichnung Surfacine® bekannten Silberkomplexe und die in Anlage 6, Teil A und B der Kosmetikverordnung aufgeführten weiteren Stoffklassen.

Als **Parfümöle** seien genannt natürliche, pflanzliche und tierische sowie synthetische Riechstoffe oder deren Gemische. Natürliche Riechstoffe werden u.a. durch Extraktion von Blüten, Stengeln, Blättern, Früchten, Fruchtschalen, Wurzeln und Harzen von Pflanzen erhalten. Weiterhin kommen tierische Rohstoffe in Frage, wie beispielsweise Zibet und Castoreum. Typische synthetische Riechstoffverbindungen sind Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe. Bevorzugt werden Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen.

Als **Farbstoffe** können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden.

Der Schaumspender

Die Sonnenschutzemulsionen können mit Luft oder mit Hilfe eines Treibgases aus einem Spender verschäumt werden. Zum Verschäumen der Sonnenschutzemulsion können an sich bekannte Schaumspender eingesetzt werden, wobei Spender auf Treibgasbasis oder mechanische Schaumspender mit einem Pumpenmechanismus zur Verschäumung der Sonnenschutzemulsion mit Luft zum Einsatz kommen können.

Eine Ausführungsform der Erfindung enthält die Sonnenschutzemulsion zusammen mit einem Treibgas in einem auf Treibgasbasis arbeitenden Schaumspender. Vorzugsweise liegt das Treibgas in komprimierter Form zusammen mit der Sonnenschutzemulsion in einer Druckdose mit Sprühaufsatz vor.

Hierfür könne alle handelsüblichen Treibgasmischungen eingesetzt werden. Kohlenwasserstoffhaltige Treibgase und Treibgasgemische können bevorzugt geeignet sein, wobei ein Gehalt an C₅-Alkanen zu einem sogenannten „post-foaming“ Effekt führt. Geeignet sind beispielsweise n-Pentan, 2-Methylbutan (= Isopentan) und Neopentan, wobei das 2-Methylbutan bevorzugt geeignet ist, um einen „post-foaming“ Effekt zu erzeugen. Als Treibgasgemische sind auch Mischungen aus C₄-Alkanen und C₅-Alkanen einsetzbar sowie deren fluoridierte Analoga.

Besonders bevorzugt ist es jedoch, dass die Sonnenschutzemulsion in einem Schaumspender mit einem Pumpenmechanismus zur Verschäumung mit Luft enthalten ist. Ein derartiger Schaumspender ermöglicht es, auf hohe Anteile flüchtiger organischer Treibgasvorläufer zu verzichten. Von Vorteil ist dies insbesondere deshalb, weil Sonnenschutzmittel häufig bei ihrer Verwendung, z. B. am Strand beim Sonnenbaden, der direkten Sonneneinstrahlung ausgesetzt und erhitzt werden.

Der einzusetzende Schaumspender soll es dem Anwender ermöglichen, problemlos, auf einfache Weise und mit hoher Sicherheit aus dem erfindungsgemäßen Sonnenschutzemulsion einen besonders intensiven und stabilen Schaum zu bilden, der nicht zusammenbricht und sich daher gut verteilen lässt.

Diese Forderung wird durch einen Schaumspender mit den nachfolgend beschriebenen Merkmalen erfüllt. Dabei kann es sich beispielsweise um einen Schaumspender handeln, der ähnlich wie der bekannte Spender nach der WO 00/78629 A1 (Airspray N.V.) aufgebaut ist, der unter der Bezeichnung F2 Finger Pump Foamer[®] vertrieben wird.

Besonders wichtig zur Herstellung des Schaumes mit den oben genannten Eigenschaften ist das Mischungsverhältnis von Luft zu Flüssigkeit bei der Herstellung des Schaumes. Dazu wird vorgeschlagen, dass der Schaumspender ein Mischungsverhältnis von Luft zu Flüssigkeit von 5 : 1 bis 30 : 1, vorzugsweise von 8 : 1 bis 20 : 1 und insbesondere von etwa 10 : 1 aufweist.

Besonders geeignet im Hinblick auf den Gebrauch des mit der erfindungsgemäßen Sonnenschutzemulsion gefüllten Schaumspenders ist es, wenn das Dosiervolumen des Schaumspenders bei 0,1 bis 1 ml, vorzugsweise bei 0,2 bis 0,5 ml und insbesondere bei etwa 0,4 ml Flüssigkeit pro Dosierhub liegt. Die dann abgegebene Menge an Schaum lässt sich gut mit einer Hand auf eine ausreichend große Hautoberfläche verteilen, ohne dass einerseits die Schaummenge zu groß und zu unhandlich ist oder andererseits zu häufig der Schaumspender betätigt werden müsste.

Zur effektiven Erzeugung eines Schaums mit den oben genannten Eigenschaften hat es sich weiterhin als vorteilhaft herausgestellt, wenn der Schaumspender einen Auslasskanal mit einem Schaumgenerator mit mindestens einem, vorzugsweise mindestens zwei hintereinander angeordneten Flachsieben aufweist, die im Auslasskanal und im wesentlichen quer dazu angeordnet sind. In diesem Schaumgenerator wird die Mischung von Luft und Flüssigkeit durch die Siebe hindurch gedrückt und auf diese Weise der Schaum erzeugt.

Um das für die Schaumerzeugung sehr wichtige Mischungsverhältnis zwischen Luft und Flüssigkeit auch unter ungünstigen Umgebungsbedingungen zu gewährleisten, ist es von Vorteil, wenn zum einen das Eindringen von Flüssigkeit, z. B. Wasser, von außen in die Luftpumpenkammer des Schaumspenders möglichst vermieden wird. Dazu wird vorgeschlagen, dass der Schaumspender mindestens einen Lufteinlass in eine Luftpumpenkammer aufweist und der Lufteinlass von einer entfernbaren Schutzkappe vor dem Eindringen von Flüssigkeit, insbesondere Wasser, geschützt ist. Falls nämlich in die Luftpumpenkammer eingedrungenes Wasser zusammen mit dem Sonnenschutzemulsion und der Luft verschäumt wird, ändert sich das vorgesehene Mischungsverhältnis zwischen Luft und Flüssigkeit in ungünstiger Weise, so dass mit einer Verschlechterung der Qualität des erzeugten Schaums zu rechnen ist.

Sollte jedoch bereits Wasser in die Luftpumpenkammer eingedrungen sein, so kann das bevorzugte Mischungsverhältnis zwischen Luft und Flüssigkeit dennoch problemlos aufrecht erhalten werden, wenn nach einer weiteren bevorzugten Ausgestaltung die Luftpumpenkammer ein von Null verschiedenes Mindestvolumen aufweist. In diesem Mindestvolumen, das auch Restvolumen genannt werden kann, kann sich eventuell eingedrungenes Wasser sammeln, so dass es beim Betätigen des Schaumspenders nicht zusammen mit dem Sonnenschutzemulsion verschäumt wird, sondern in der Luftpumpenkammer verbleibt.

Beispiele

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Zubereitungen erfolgte durch übliche Kalt- oder Heißprozesse. Fettphase und Wasserphase (ohne Tenside) wurden auf ca. 80 °C erwärmt und unter Rühren zusammengegeben. Anschließend wurde unter Rühren bis auf ca. 40 °C abgekühlt und die Tenside zugefügt. Nach Zugabe der Duftstoffe bei 25 °C wurde die Emulsion homogenisiert.

Die Mengenangaben in nachfolgenden Beispielen beziehen sich, soweit nicht anders angegeben, auf Gew.-% der handelsüblichen Substanz der bevorrateten Sonnenschutzemulsion. Die Beispiele 1 bis 4 sind erfindungsgemäße Formulierungen, das Beispiel V1 dient als Vergleichsbeispiel. In Klammern ist die INCI-Nomenklatur angegeben.

Sonnenschutzemulsion, Beispiel 1:

Dehymuls® PGPH (Polyglyceryl-2 Dipolyhydroxystearate)	4,00 Gew.-%
Cetiol® CC (Dicaprylyl Carbonate)	5,00 Gew.-%
Myritol® 312 (Caprylic/Capric Triglyceride)	3,00 Gew.-%
Neo Heliopan® MBC (4-Methylbenzylidene Camphor)	4,00 Gew.-%
Neo Heliopan® OS (Ethylhexyl Salicylate)	2,00 Gew.-%
Parsol® 1789 (Butyl Methoxydibenzoylmethane)	2,00 Gew.-%
Copherol® 1250 (Tocopheryl Acetate)	0,60 Gew.-%
Stay-C® 50 (Sodium Ascorbyl Phosphate)	0,10 Gew.-%
Neo Heliopan® Hydro (Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid)	1,00 Gew.-%
Natriumhydroxid	0,20 Gew.-%
Rewopol® SB CS 50K	2,00 Gew.-%
(Disodium PEG-5 Laurylcitrate Sulfosuccinate, Sodium Laureth Sulfate)	
Tego® Betain 810 (Capryl /Capramidopropyl Betaine)	3,00 Gew.-%
Konservierungsmittel	q.s.
Parfüm	q.s.
Wasser	ad 100 Gew.-%

Sonnenschutzemulsion, Beispiel 2:

Dehymuls® PGPH (Polyglyceryl-2 Dipolyhydroxystearate)	4,00 Gew.-%
Cetiol® CC (Dicaprylyl Carbonate)	5,00 Gew.-%
Myritol® 331 (Cocoglycerides)	3,00 Gew.-%
Neo Heliopan® MBC (4-Methylbenzylidene Camphor)	4,00 Gew.-%
Neo Heliopan® OS (Ethylhexyl Salicylate)	2,00 Gew.-%
Uvasorb® HEB (Diethylhexyl Butamido Triazone)	3,00 Gew.-%
Parsol® 1789 (Butyl Methoxydibenzoylmethane)	2,00 Gew.-%
Copherol® 1250 (Tocopheryl Acetate)	0,60 Gew.-%
Stay-C® 50 (Sodium Ascorbyl Phosphate)	0,10 Gew.-%
Neo Heliopan® Hydro (Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid)	1,00 Gew.-%
Natriumhydroxid	0,20 Gew.-%
Rewopol® SB CS 50K	2,00 Gew.-%
(Disodium PEG-5 Laurylcitrate Sulfosuccinate, Sodium Laureth Sulfate)	
Tego® Betain 810 (Capryl /Capramidopropyl Betaine)	3,00 Gew.-%
Konservierungsmittel	q.s.
Parfüm	q.s.
Wasser	ad 100 Gew.-%

Sonnenschutzemulsion, Beispiel 3:

Dehymuls® PGPH (Polyglyceryl-2 Dipolyhydroxystearate)	4,00 Gew.-%
Cetiol® CC (Dicaprylyl Carbonate)	5,00 Gew.-%
Myritol® 331 (Cocoglycerides)	3,00 Gew.-%
Neo Heliopan® MBC (4-Methylbenzylidene Camphor)	4,00 Gew.-%
Parsol® SLX (Benzylidene Malonate Polysiloxane)	2,00 Gew.-%
Uvasorb® HEB (Diethylhexyl Butamido Triazone)	3,00 Gew.-%
Parsol® 1789 (Butyl Methoxydibenzoylmethane)	2,00 Gew.-%
Copherol® 1250 (Tocopheryl Acetate)	0,60 Gew.-%
Stay-C® 50 (Sodium Ascorbyl Phosphate)	0,10 Gew.-%
Neo Heliopan® Hydro (Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid)	1,00 Gew.-%
Natriumhydroxid	0,20 Gew.-%
Rewopol® SB CS 50K	2,00 Gew.-%
(Disodium PEG-5 Laurylcitrate Sulfosuccinate, Sodium Laureth Sulfate)	
Tego® Betain 810 (Capryl /Capramidopropyl Betaine)	3,00 Gew.-%
Konservierungsmittel	q.s.
Parfüm	q.s.
Wasser	ad 100 Gew.-%

Sonnenschutzemulsion, Beispiel 4:

Dehymuls® PGPH (Polyglyceryl-2 Dipolyhydroxystearate)	4,00 Gew.-%
Cetiol® OE (Dicaprylyl Ether)	2,00 Gew.-%
Finsolv® TN (C12/15 Alkyl Benzoate)	3,00 Gew.-%
Cegesoft® C 24 (Ethylhexyl Palmitate)	3,00 Gew.-%
Neo Heliopan® MBC (4-Methylbenzylidene Camphor)	4,00 Gew.-%
Neo Heliopan® OS (Ethylhexyl Salicylate)	2,00 Gew.-%
Neo Heliopan® AP (Disodium Phenyl Dibenzimidazole Tetrasulfonate)	3,00 Gew.-%
Copherol® 1250 (Tocopheryl Acetate)	0,60 Gew.-%
Stay-C® 50 (Sodium Ascorbyl Phosphate)	0,10 Gew.-%
Neo Heliopan® Hydro (Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid)	1,00 Gew.-%
Natriumhydroxid	0,20 Gew.-%
Rewopol® SB CS 50K	2,00 Gew.-%
(Disodium PEG-5 Laurylcitrate Sulfosuccinate, Sodium Laureth Sulfate)	
Tego® Betain 810 (Capryl /Capramidopropyl Betaine)	3,00 Gew.-%
Glycerin	3,00 Gew.-%
Konservierungsmittel	q.s.
Parfüm	q.s.
Wasser	ad 100 Gew.-%

Sonnenschutzemulsion, Vergleichsbeispiel 1 (nicht verschäumbar):

Rylo® PG 19 (Polyglyceryl-3 Polyricinoleate)	4,00 Gew.-%
Cetiol® CC (Dicaprylyl Carbonate)	5,00 Gew.-%
Myritol® 331 (Cocoglycerides)	3,00 Gew.-%
Neo Heliopan® MBC (4-Methylbenzylidene Camphor)	4,00 Gew.-%
Neo Heliopan® OS (Ethylhexyl Salicylate)	2,00 Gew.-%
Uvasorb® HEB (Diethylhexyl Butamido Triazone)	3,00 Gew.-%
Parsol® 1789 (Butyl Methoxydibenzoylmethane)	2,00 Gew.-%
Copherol® 1250 (Tocopheryl Acetate)	0,60 Gew.-%
Stay-C® 50 (Sodium Ascorbyl Phosphate)	0,10 Gew.-%
Neo Heliopan® Hydro (Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid)	1,00 Gew.-%
Natriumhydroxid	0,20 Gew.-%
Rewopol® SB CS 50K	2,00 Gew.-%
(Disodium PEG-5 Lauryl citrate Sulfosuccinate, Sodium Laureth Sulfate)	
Tego® Betain 810 (Capryl /Capramidopropyl Betaine)	3,00 Gew.-%
Konservierungsmittel	q.s.
Parfüm	q.s.
Wasser	ad 100 Gew.-%

Beispiel Schaumspender (Figur 1):

Die einzige Figur zeigt einen Längsschnitt durch einen Schaumspender mit einem Pumpenmechanismus der Fa. Airspray International B.V., welcher besonders gut zum Verschäumen und Dosieren der erfindungsgemäßen Sonnenschutzemulsion geeignet ist. Die Figur zeigt den Schaumspender ohne den von unten anzuschraubenden Flüssigkeitsbehälter und in einer Position vor dem Betätigen des Pumpenmechanismus. Im zusammengesetzten Zustand wird der Flüssigkeitsbehälter, dessen Mündungsöffnung ein Außengewinde aufweist, in das Innengewinde 1 der in Figur 1 dargestellten Schaumpumpe 2 eingeschraubt. Der Schaumspender besteht also aus der Schaumpumpe 2 und dem nicht dargestellten Flüssigkeitsbehälter für die Sonnenschutzemulsion.

Die Schaumpumpe 2 enthält eine Flüssigkeitspumpe 3 mit einer Pumpkammer 4 und einem Pumpkolben 5 für die Flüssigkeit. Weiterhin ist eine Luftpumpe 6 mit einer Luftpumpenkammer 7 und einem Luftpumpenkolben 8 vorgesehen. Beide Kolben, nämlich der Flüssigkeitspumpenkolben 5 und der Luft-

pumpenkolben 8 sind mechanisch mit einem Betätigungskopf 9 verbunden.

Der Betätigungskopf 9 weist eine schräg nach oben gerichtete Auslassöffnung 10 für den Schaum und einen in Richtung der Längsachse des Schaumspenders, in Figur 1 also lotrecht, ausgerichteten Auslasskanal 11 auf, in welchem ein Schaumgenerator 12 eingesetzt ist. Der Schaumgenerator 12 besteht aus einer Hülse mit zwei quer zur Längsachse eingesetzten Flachsieben 13, 14. Der Betätigungskopf 9 ist schließlich von einer entfernbaren Schutzkappe 15 umgeben.

Die übrigen wesentlichen Teile dieses Schaumspenders werden nachfolgend bei der Beschreibung der Funktionsweise erläutert. Zum Betätigen nimmt der Verbraucher die Schutzkappe 15 ab und drückt von oben auf den Betätigungskopf 9, so dass dieser sich nach unten gegen die Kraft einer Druckfeder 16 bewegt. Dabei gleiten der Pumpkolben 5 für die Flüssigkeit in seiner Pumpkammer 4 und der Luftpumpenkolben 8 in der Luftpumpenkammer 7 nach unten, so dass die jeweiligen Volumina der entsprechenden Pumpkammern 4, 7 verringert werden und sowohl Luft als auch Flüssigkeit in eine Mischkammer 17 gelangen, in der Luft und Flüssigkeit gemischt werden. Die Mischung strömt dann durch die Flachsiebe 13 und 14, wobei ein Schaum erzeugt wird, der dann über den Auslasskanal 11 und die Auslassöffnung 10 nach außen abgegeben wird.

Nach der Abgabe des Schaums lässt der Anwender den Betätigungskopf 9 los, der dann durch die Kraft der Druckfeder 16 in seine in Figur 1 dargestellte Anfangsposition zurückkehrt. Während dieser Rückbewegung öffnet sich ein Rückschlagventil 18, dessen Ventilglied als Kugel ausgebildet ist, und die Pumpkammer 4 für die Flüssigkeit füllt sich mit der Sonnenschutzemulsion, da diese aus dem in Figur 1 nicht dargestellten Flüssigkeitsbehälter über ein Röhrchen 19 angesaugt wird. Gleichzeitig öffnet sich eine ringförmige flexible Ventildichtung 20 der Luftpumpenkammer 7, um Luft von außen durch einen Lufteinlass 21 in die Luftpumpenkammer 7 anzusaugen.

Hat der Betätigungskopf 9 seine obere Position entsprechend der Darstellung in Figur 1 erreicht, kann der Schaumspender erneut durch Herunterdrücken des Betätigungskopfes 9 schaumförmige Sonnenschutzemulsion erzeugen und abgeben. Bei diesem Herunterdrücken schließen das Rückschlagventil 18 für den Einlass der Flüssigkeits-Pumpkammer 4 und die Ventildichtung 20 für die Luftpumpenkammer 7, so dass die Flüssigkeit und die Luft nur durch vorgegebene Passagen in die Mischkammer 17 gelangen können.

Das für die Schaumerzeugung sehr wichtige Mischungsverhältnis zwischen Luft und Flüssigkeit liegt bei der Pumpe in diesem bevorzugten Ausführungsbeispiel bei etwa 10 : 1. Bei jeder Betätigung werden etwa 0,4 ml Flüssigkeit in Form von Schaum abgegeben. Eine derartige Pumpe ist unter der Bezeichnung M3 von der Fa. Airspray International B.V., Alkmaar, Niederlande erhältlich.

Um das genannte Mischungsverhältnis zwischen Luft und Sonnenschutzemulsion unter möglichst allen Anwendungsbedingungen zu gewährleisten, ist es weiterhin von Vorteil, wenn der Lufteinlass 21 in die Luftpumpenkammer 7 vor einem Eindringen von Flüssigkeit, z. B. Wasser, von außen möglichst gut geschützt ist. Bei einem Eindringen von Wasser in die Luftpumpenkammer 7 könnte dieses Wasser nämlich zusammen mit der Luft in die Mischkammer 17 gedrückt werden, so dass sich das Mischungsverhältnis von Luft zu Flüssigkeit in ungünstiger Weise verändert und die Qualität des erzeugten Schaums verschlechtert.

Ein gewisser Schutz gegen das Eindringen von Wasser bei nicht benutztem Schaumspender bietet die Schutzkappe 15. Ein weiterer Schutz gegen eine Verschlechterung des Mischungsverhältnisses durch Eindringen von Wasser in die Luftpumpenkammer 7 ist bei der Pumpe nach dem Ausführungsbeispiel auch dadurch gegeben, dass die Stirnseite des Luftpumpenkolbens 8 und die Form des Bodens der Luftpumpenkammer 7 sich nicht entsprechen. Daher verbleibt bei einem vollständigen Herunterdrücken des Betätigungskopfes 9 immer ein gewisses Restvolumen (Mindestvolumen) in der Luftpumpenkammer 7, welches im Ausführungsbeispiel die Form eines Ringraumes hat, in welchem sich eventuell eingedrungenes Wasser sammeln kann, ohne dass es zusammen mit der Luft in die Mischkammer 17 transportiert wird.

Bezugszeichenliste

1	Innengewinde
2	Schaumpumpe
3	Flüssigkeitspumpe
4	Pumpkammer für Flüssigkeit
5	Pumpkolben für Flüssigkeit
6	Luftpumpe
7	Luftpumpenkammer
8	Luftpumpenkolben
9	Betätigungskopf
10	Auslassöffnung
11	Auslasskanal
12	Schaumgenerator
13	Flachsieb
14	Flachsieb
15	Schutzkappe
16	Druckfeder
17	Mischkammer
18	Rückschlagventil
19	Röhrchen
20	Ventildichtung
21	Lufteinlass

Anhang

- 1) Cegesoft® C 24
INCI: Ethylhexyl Palpitate
Hersteller: Cognis Deutschland GmbH & Co. KG
- 2) Cetiol® CC
INCI: Dicaprylyl Carbonate
Hersteller: Cognis Deutschland GmbH & Co. KG
- 3) Copherol® 1250
INCI: Tocopheryl Acetate
Hersteller: Cognis Corporation
- 4) Dehymuls® PGPH
INCI: Polyglyceryl-2 Dipolyhydroxystearate
Hersteller: Cognis Deutschland GmbH & Co. KG
- 5) Finsolv® TN
INCI: C12/15 Alkyl Benzoate
Hersteller: Nordmann Rassmann
- 6) Myritol® 312
INCI: Caprylic/Capric Triglyceride
Hersteller: Cognis Deutschland GmbH & Co. KG
- 7) Myritol® 331
INCI: Cocoglycerides
Hersteller: Cognis Deutschland GmbH & Co. KG
- 8) Neo Heliopan® AP
INCI: Disodium Phenyl Dibenzimidazole Tetrasulfonate
Hersteller: Haarmann & Reimer

- 9) Neo Heliopan® MBC
INCI: 4-Methylbenzylidene Camphor
Hersteller: Haarmann & Reimer
- 10) Neo Heliopan® OS
INCI: Ethylhexyl Salicylate
Hersteller: Haarmann & Reimer
- 11) Neo Heliopan® Hydro
INCI: Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid
Hersteller: Haarmann & Reimer
- 12) Parsol® 1789
INCI: Butyl Methoxydibenzoylmethane
Hersteller: Hoffmann-La Roche (Givaudan)
- 13) Parsol® SLX
Benzylidene Malonate Polysiloxane
Hersteller: Hoffmann-La Roche
- 14) Rylo® PG 19
INCI: Polyglyceryl-3 Polyricinoleate
Hersteller: Danisco Cultor
- 15) Rewopol® SB CS 50K
INCI: Disodium PEG-5 Laurylcitrate Sulfosuccinate, Sodium Laureth Sulfate
Hersteller: Goldschmidt-Rewo
- 16) Stay-C® 50
INCI: Sodium Ascorbyl Phosphate
Hersteller: Hoffmann-La Roche

17) Tego® Betain 810

INCI: Capryl/Capramidopropyl Betaine

Hersteller: Goldschmidt-Rewo

18) Uvasorb® HEB

INCI: Diethylhexyl Butamido Triazone

Hersteller: Sigma

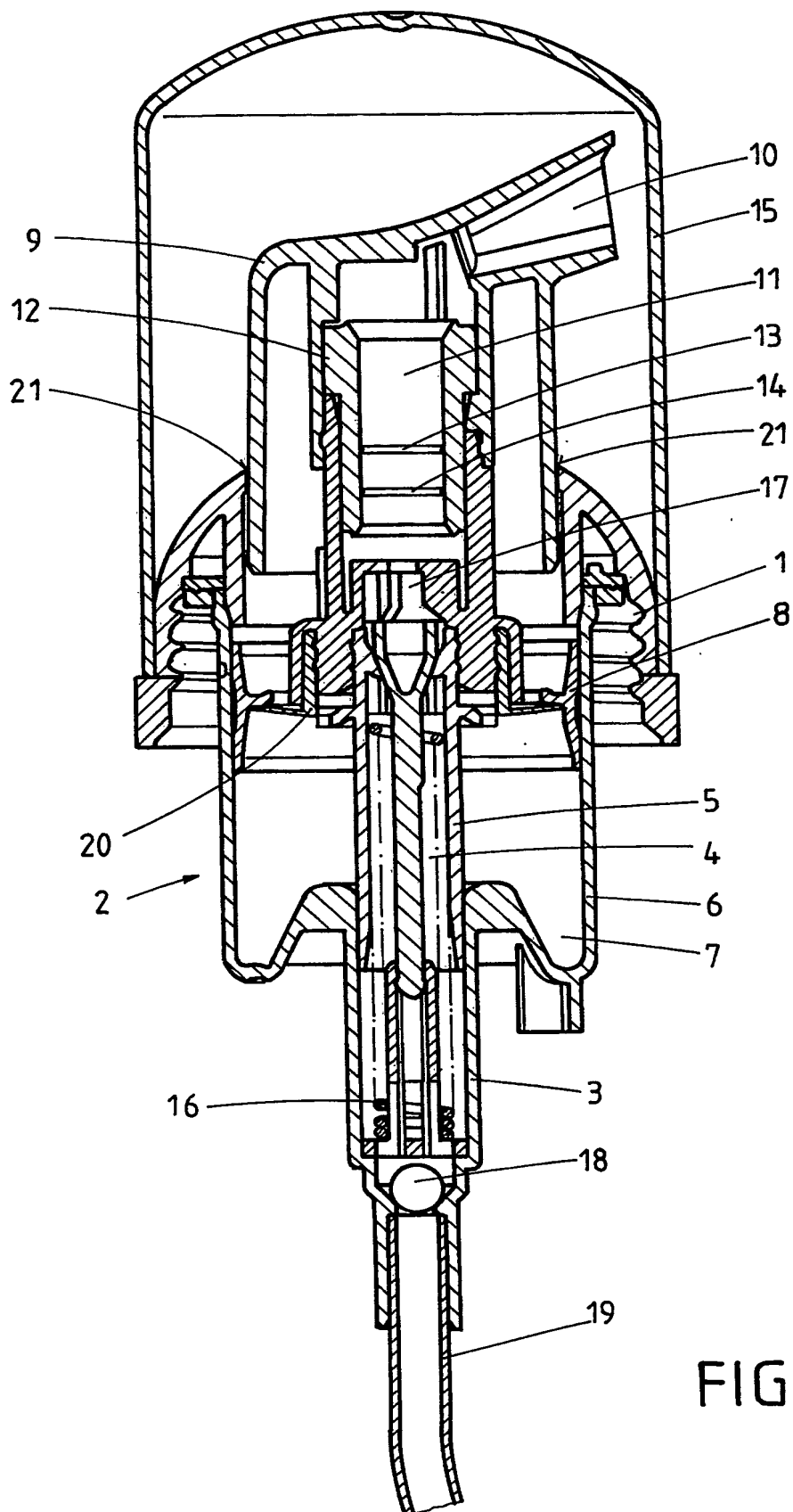
Patentansprüche

1. System aus einem manuell betätigbarem Schaumspender und einer Sonnenschutzemulsion, gekennzeichnet durch einen Gehalt an:
 - (a) Polyolpoly-12-Hydroxystearate
 - (b) Ölkörper
 - (c) weitere Tenside
 - (d) UV-Lichtschutzfilter und
 - (e) Wasser
2. System gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Sonnenschutzemulsion
 - (a) 2 – 10 Gew.-% Polyolpoly-12-Hydroxystearate
 - (b) 1 – 20 Gew.-% Ölkörper
 - (c) 0,5 – 10 Gew.-% weitere Tenside
 - (d) 0,5 – 20 Gew.-% UV-Lichtschutzfilter und
 - (e) 30 – 80 Gew.-% Wasserenthält.
3. System gemäß einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Polyolpoly-12-Hydroxystearate (a) wenigstens ein Poly(12-hydroxystearinsäure)polyglycerinester enthalten ist.
4. System gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Tenside (d) wenigstens ein Tensid ausgewählt aus der Gruppe der Aniontenside und/oder der zwitterionischen Tenside enthalten ist.
5. System gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Sonnenschutzemulsion
 - (a) 2 – 10 Gew.-% Poly(12-hydroxystearinsäure)polyglycerinester
 - (b) 1 – 20 Gew.-% Ölkörper enthaltend Dialkylcarbonate
 - (c) 0,5 – 10 Gew.-% eines Gemisches aus Cocamidopropylbetain und Sulfosuccinaten
 - (d) 0,5 – 20 Gew.-% UV-Lichtschutzfilter und
 - (e) 30 – 80 Gew.-% Wasserenthält.

6. System gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Sonnenschutzemulsion eine W/O-Emulsion ist.
7. System gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Sonnenschutzemulsion zusammen mit einem Treibgas in einem auf Treibgasbasis arbeitenden Schaumspender enthalten ist.
8. System gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Sonnenschutzemulsion in einem Schaumspender mit einem Pumpenmechanismus zur Verschäumung mit Luft enthalten ist.
9. System gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Schaumspender ein Mischungsverhältnis von Luft zu Flüssigkeit von 5 : 1 bis 30 : 1, vorzugsweise von 8 : 1 bis 20 : 1 und insbesondere von etwa 10 : 1 aufweist.
10. System gemäß einem der Ansprüche 8 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Dosiervolumen des Schaumspenders bei 0,1 bis 1 ml, vorzugsweise bei 0,2 bis 0,5 ml und insbesondere bei etwa 0,4 ml Flüssigkeit pro Dosierhub liegt.
11. System gemäß wenigstens einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Schaumspender einen Auslasskanal (11) mit einem Schaumgenerator (12) mit mindestens einem, vorzugsweise mindestens zwei hintereinander angeordneten Flachsieben (13, 14) aufweist, die im Auslasskanal (11) und im wesentlichen quer dazu angeordnet sind.
12. System gemäß wenigstens einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Schaumspender mindestens einen Lufteinlass (21) in eine Luftpumpenkammer (7) aufweist und der Lufteinlass (21) von einer entfernbaren Schutzkappe (15) vor dem Eindringen von Flüssigkeit, insbesondere Wasser, geschützt ist.
13. System gemäß wenigstens einem der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Schaumspender eine Luftpumpenkammer (7) und die Luftpumpenkammer (7) ein von Null verschiedenes Mindestvolumen aufweist.

14. Sonnenschutzemulsion gekennzeichnet durch einen Gehalt an:
- (a) Polyolpoly-12-Hydroxystearaten
 - (b) Ölkörpern
 - (c) weiteren Tensiden
 - (d) UV-Lichtschutzfiltern und
 - (e) Wasser
15. Sonnenschutzemulsion gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß sie
- (a) 2 – 10 Gew.-% Polyolpoly-12-Hydroxystearate
 - (b) 1 – 20 Gew.-% Ölkörper
 - (c) 0,5 – 10 Gew.-% weitere Tenside und
 - (d) 0,5 – 20 Gew.-% UV-Lichtschutzfilter
 - (e) 30 – 80 Gew.-% Wasser
- enthält.
16. Sonnenschutzemulsion gemäß Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, dass als Polyolpoly-12-Hydroxystearate (a) wenigstens ein Poly(12-hydroxystearinsäure)polyglycerinester enthalten ist.
17. Sonnenschutzemulsion gemäß wenigstens einem der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass als Tenside (d) wenigstens ein Tensid ausgewählt aus der Gruppe der Anionentenside und/oder der zwitterionischen Tenside enthalten ist.
18. Sonnenschutzemulsion gemäß wenigstens einem der Ansprüche 14 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass sie
- (a) 2 – 10 Gew.-% Poly(12-hydroxystearinsäure)polyglycerinester
 - (b) 1 – 20 Gew.-% Ölkörper enthaltend Dialkylcarbonate
 - (c) 0,5 – 10 Gew.-% eines Gemisches aus Cocamidopropylbetain und Sulfosuccinaten und
 - (d) 0,5 – 20 Gew.-% UV-Lichtschutzfilter
 - (e) 30 – 80 Gew.-% Wasser
- enthält.
19. Sonnenschutzemulsion gemäß wenigstens einem der Ansprüche 14 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine W/O-Emulsion ist.

20. Verwendung von Polyolpoly-12-Hydroxystearaten, insbesondere von Poly(12-hydroxystearinsäure)polyglycerinestern, zur Verbesserung der Verschäumbarkeit von Emulsionen in Schaumspendern.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 03/03711

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A61K7/42 B05B11/00 B05B7/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K B05B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 878 469 A (CIBA GEIGY AG) 18 November 1998 (1998-11-18) example 8	1,3,7, 14,16
X	WO 99 11235 A (ANSMANN ACHIM ;HENKEL KGAA (DE); KAWA ROLF (DE); GONDEK HELGA (DE)) 11 March 1999 (1999-03-11) claims; tables 2,3	1-19
A	DE 199 55 375 A (NESTLE SA) 7 June 2001 (2001-06-07) the whole document	1-20
X	EP 0 860 164 A (BEIERSDORF AG) 26 August 1998 (1998-08-26) claims 4-9	14-17,19
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 June 2003

Date of mailing of the international search report

28/07/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2230 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Minas, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat Application No
PCT/EP 03/03711

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 368 577 B1 (DOLHAINE HANS ET AL) 9 April 2002 (2002-04-09) examples 1,2,4 ----	14-17,19
X	WO 00 36063 A (HENKEL KGAA) 22 June 2000 (2000-06-22) table 2 ----	20
A	WO 99 67016 A (COGNIS DEUTSCHLAND GMBH ;ANSMANN ACHIM (DE); BRUENING STEFAN (DE);) 29 December 1999 (1999-12-29) the whole document ----	1-20
P,A	EP 1 316 300 A (CLARIANT GMBH) 4 June 2003 (2003-06-04) the whole document ----	1-19
A	WO 00 78629 A (HEIJDEN EDGAR IVO MARIA V D ;AIRSPRAY N V (NL)) 28 December 2000 (2000-12-28) cited in the application the whole document ----	1-13
A	DATABASE PROMT 'Online! STN INTERNATIONAL, KARLSRUHE; SEMENCZUK, S.; CHAZALY, C. ET AL.: "Synergistic Sun System" Database accession no. 1999:271710 XP002245496 abstract & SOAP & COSMETICS, vol. 75, no. 4, April 1999 (1999-04), page 48(1) ----	1-20
A	AIRSPRAY INT. B.V.: HOMEPAGE, 'Online! XP002245495 Retrieved from the Internet: <URL:http://www.airspray.nl/TurboBrown.htm 1> 'retrieved on 2003-06-25! * Produktbeschreibungen und Anwendungsmöglichkeiten * -----	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PC1/EP 03/03711

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0878469	A	18-11-1998	EP 0878469 A1	18-11-1998
			AU 741855 B2	13-12-2001
			AU 6598798 A	19-11-1998
			BR 9801652 A	21-03-2000
			CA 2237700 A1	16-11-1998
			JP 11029559 A	02-02-1999
			NZ 330428 A	28-10-1999
			TW 432055 B	01-05-2001
			US 5962452 A	05-10-1999
			ZA 9804107 A	16-11-1998
WO 9911235	A	11-03-1999	DE 19737737 A1	04-03-1999
			WO 9911235 A2	11-03-1999
			EP 1009374 A2	21-06-2000
			JP 2001514203 T	11-09-2001
			US 6280712 B1	28-08-2001
DE 19955375	A	07-06-2001	DE 19955375 A1	07-06-2001
			WO 0135904 A1	25-05-2001
			EP 1229887 A1	14-08-2002
			NO 20022102 A	02-05-2002
EP 0860164	A	26-08-1998	DE 19703471 A1	06-08-1998
			AT 210422 T	15-12-2001
			DE 59802386 D1	24-01-2002
			EP 0860164 A1	26-08-1998
			ES 2169447 T3	01-07-2002
			JP 10218749 A	18-08-1998
US 6368577	B1	09-04-2002	WO 0035415 A1	22-06-2000
			EP 1137395 A1	04-10-2001
			JP 2002532403 T	02-10-2002
WO 0036063	A	22-06-2000	DE 19857204 A1	15-06-2000
			WO 0036063 A1	22-06-2000
			EP 1137751 A1	04-10-2001
			US 6340662 B1	22-01-2002
WO 9967016	A	29-12-1999	DE 19828081 A1	30-12-1999
			WO 9967016 A1	29-12-1999
			EP 1096993 A1	09-05-2001
			JP 2002518170 T	25-06-2002
			PL 345202 A1	03-12-2001
			US 6576678 B1	10-06-2003
EP 1316300	A	04-06-2003	DE 10159002 A1	18-06-2003
			EP 1316300 A1	04-06-2003
WO 0078629	A	28-12-2000	NL 1012419 C2	28-12-2000
			AT 242736 T	15-06-2003
			AU 759789 B2	01-05-2003
			AU 5716500 A	09-01-2001
			BR 0011878 A	05-03-2002
			CA 2375296 A1	28-12-2000
			CN 1356952 T	03-07-2002
			EP 1189818 A1	27-03-2002
			JP 2003502234 T	21-01-2003
			WO 0078629 A1	28-12-2000

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/03711

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0078629	A	US 2002056730 A1	16-05-2002

INTERNATIONALE RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/03711

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 A61K7/42 B05B11/00 B05B7/00

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A61K B05B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 878 469 A (CIBA GEIGY AG) 18. November 1998 (1998-11-18) Beispiel 8	1,3,7, 14,16
X	WO 99 11235 A (ANSMANN ACHIM ;HENKEL KGAA (DE); KAWA ROLF (DE); GONDEK HELGA (DE)) 11. März 1999 (1999-03-11) Ansprüche; Tabellen 2,3	1-19
A	DE 199 55 375 A (NESTLE SA) 7. Juni 2001 (2001-06-07) das ganze Dokument	1-20
X	EP 0 860 164 A (BEIERSDORF AG) 26. August 1998 (1998-08-26) Ansprüche 4-9	14-17,19
	--- -/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. Juni 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

28/07/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Minas, S

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 6 368 577 B1 (DOLHAINE HANS ET AL) 9. April 2002 (2002-04-09) Beispiele 1,2,4 ---	14-17,19
X	WO 00 36063 A (HENKEL KGAA) 22. Juni 2000 (2000-06-22) Tabelle 2 ---	20
A	WO 99 67016 A (COGNIS DEUTSCHLAND GMBH ;ANSMANN ACHIM (DE); BRUENING STEFAN (DE);) 29. Dezember 1999 (1999-12-29) das ganze Dokument ---	1-20
P,A	EP 1 316 300 A (CLARIANT GMBH) 4. Juni 2003 (2003-06-04) das ganze Dokument ---	1-19
A	WO 00 78629 A (HEIJDEN EDGAR IVO MARIA V D ;AIRSPRAY N V (NL)) 28. Dezember 2000 (2000-12-28) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	1-13
A	DATABASE PROMT 'Online! STN INTERNATIONAL, KARLSRUHE; SEMENCZUK, S.; CHAZALY, C. ET AL.: "Synergistic Sun System" Database accession no. 1999:271710 XP002245496 Zusammenfassung & SOAP & COSMETICS, Bd. 75, Nr. 4, April 1999 (1999-04), Seite 48(1) ---	1-20
A	AIRSPRAY INT. B.V.: HOMEPAGE, 'Online! XP002245495 Gefunden im Internet: <URL:http://www.airspray.nl/TurboBrown.htm 1> 'gefunden am 2003-06-25! * Produktbeschreibungen und Anwendungsmöglichkeiten * -----	1-13

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung der selben Patentfamilie gehören

Internat. Aktenzeichen

PCT/EP 03/03711

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0878469 A	18-11-1998	EP 0878469 A1	18-11-1998
		AU 741855 B2	13-12-2001
		AU 6598798 A	19-11-1998
		BR 9801652 A	21-03-2000
		CA 2237700 A1	16-11-1998
		JP 11029559 A	02-02-1999
		NZ 330428 A	28-10-1999
		TW 432055 B	01-05-2001
		US 5962452 A	05-10-1999
		ZA 9804107 A	16-11-1998
WO 9911235 A	11-03-1999	DE 19737737 A1	04-03-1999
		WO 9911235 A2	11-03-1999
		EP 1009374 A2	21-06-2000
		JP 2001514203 T	11-09-2001
		US 6280712 B1	28-08-2001
DE 19955375 A	07-06-2001	DE 19955375 A1	07-06-2001
		WO 0135904 A1	25-05-2001
		EP 1229887 A1	14-08-2002
		NO 20022102 A	02-05-2002
EP 0860164 A	26-08-1998	DE 19703471 A1	06-08-1998
		AT 210422 T	15-12-2001
		DE 59802386 D1	24-01-2002
		EP 0860164 A1	26-08-1998
		ES 2169447 T3	01-07-2002
		JP 10218749 A	18-08-1998
US 6368577 B1	09-04-2002	WO 0035415 A1	22-06-2000
		EP 1137395 A1	04-10-2001
		JP 2002532403 T	02-10-2002
WO 0036063 A	22-06-2000	DE 19857204 A1	15-06-2000
		WO 0036063 A1	22-06-2000
		EP 1137751 A1	04-10-2001
		US 6340662 B1	22-01-2002
WO 9967016 A	29-12-1999	DE 19828081 A1	30-12-1999
		WO 9967016 A1	29-12-1999
		EP 1096993 A1	09-05-2001
		JP 2002518170 T	25-06-2002
		PL 345202 A1	03-12-2001
		US 6576678 B1	10-06-2003
EP 1316300 A	04-06-2003	DE 10159002 A1	18-06-2003
		EP 1316300 A1	04-06-2003
WO 0078629 A	28-12-2000	NL 1012419 C2	28-12-2000
		AT 242736 T	15-06-2003
		AU 759789 B2	01-05-2003
		AU 5716500 A	09-01-2001
		BR 0011878 A	05-03-2002
		CA 2375296 A1	28-12-2000
		CN 1356952 T	03-07-2002
		EP 1189818 A1	27-03-2002
		JP 2003502234 T	21-01-2003
		WO 0078629 A1	28-12-2000

INTERNATIONALER RESEARCHBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung: [Redacted] der selben Patentfamilie gehören

Internat. Aktenzeichen

PCT/EP 03/03711

Im Recherchenbericht
angeführtes Patentdokument

Datum der
Veröffentlichung

Mitglied(er) der
Patentfamilie

Datum der
Veröffentlichung

WO 0078629

A

US

2002056730 A1

16-05-2002